

REMARKS

Favorable reconsideration is respectfully requested in view of the foregoing amendments and following remarks.

Applicants acknowledge with thanks the Examiner's indication that the drawings filed August 25, 2003 are approved.

The Examiner requested that the specification be checked for the presence of possible errors. The Applicants have reviewed the specification and discovered that the term "dihydric copper ions" should read "bivalent copper ions". This error is the result of a translation error when the present English translation of the Japanese international patent application was prepared. A copy of the pertinent portions of the published Japanese international application are enclosed, in which the 10 occurrences of the term "bivalent copper ions" are identified by underlining. Also enclosed is a verified English translation of these 10 pertinent portions of the Japanese international patent application, showing that the correct English translation of this Japanese phrase is "bivalent copper ions".

Accordingly, the specification has been amended to correct this translation error.

In item 3, on page 2 of the Action, claims 5-9, 18-21, 23-24, 26-30 and 32-35 were rejected under 35 USC 112, first paragraph, on the basis that the specification is enabling for endocrine disruptors at a concentration ranging from 1 to 100 mg/L, but not enabling for the method being conducted without any endocrine disruptors.

In item 4, the Examiner further questions the discrepancy in the specification where the specification teaches that the present invention contains no endocrine disruptors, whereas the specification teaches using the same endocrine disruptor solutions as taught in the conventional of prior art.

The specification included inadvertent translation errors at page 5, lines 19-25 and page 6, lines 11-16. However, these translation errors were corrected by the amendment filed March 31, 2003. It is believed that the amendments filed on March 31, 2003 cure the deficiencies in the specification described in items 3 and 4 of the Office Action. In other words, the present invention is directed to a method containing no endocrine disruptors as used in the conventional prior art.

Accordingly, this ground of rejection is believed to be overcome in view of the amendments to the specification and the new claims presented.

With regard to item 5 on page 3 of the Action, new independent claims 36 and 49 do not include the recitations “without any alkaline metals” or “excluding alkaline metals”.

Furthermore, the specification clearly teaches that the present invention employs no alkaline metal content. See for example page 6, line 3 and line 4, and page 12, line 3. The teaching of the interconnection structure according to the present invention having “reduced” alkaline metal impurities, appearing on page 12, line 6, is not inconsistent with the overall teachings of the specification, but merely reflect that the alkaline metal impurities of the present invention are reduced in comparison with the conventional prior art.

With regard to the prior art rejections, these grounds of rejection are deemed to be overcome in view of the new claims presented. Each of the new independent claims 36 and 49 requires that the electroless copper plating liquid contain no endocrine disruptors which compounds pose health problems. Accordingly, the claimed invention is distinctly different and superior to the prior art methods.

In this regard, Cheung et al. (USP 6,258,233) teaches an electroless plating solution including a complexing agent and a stabilizer (column 4, lines 23-26). However, Cheung et al. does not teach or suggest that the stabilizer contain no endocrine disruptors. Further, Cheung et al. disclose a surfactant of nonyl-phenol-ethoxilated phosphate ester (column 4, lines 35-37). However, it has been known that nonyl-phenol-ethoxilated phosphate ester is an acute health hazard. Thus, Cheung et al. does not teach or suggest an electroless copper plating liquid containing no endocrine disruptors.

The Examiner has taken the position that Kikuchi et al. (USP 4,563,217) disclose the polyoxyethylene series surface active agent. The Applicant has now discovered a translation error in the English specification of Kikuchi et al. Specifically, Kikuchi et al. states “alkyl ester, alkyl ether and acetylene-bond-containing polyoxyethylene surface active agents” at column 2, lines 30-31. However, this should be “alkyl ester, alkyl aryl ester and acetylene-bond-containing polyoxyethylene surface active agents” because alkyl aryl ether series polyoxyethylene surface active agents are described in all other


portions in the specification (e.g., claim 1-(e); claim 22; column 3, lines 17-26) rather than alkyl ether series polyoxyethylene surface active agents. Further, the alkyl aryl ether series polyoxyethylene surface active agent disclosed by Kikuchi et al. appears to be represented by the formula (5) at column 3, line 20. However, the substance represented by the formula (5) is exactly what the Applicant considers to be endocrine disruptors, i.e., polyoxyethylene alkylphenylether $R(C_6H_4O)_nH$ (see page 5, lines 1-2 of the present specification). Accordingly, the surface active agents disclosed in Kikuchi et al. are essentially different from the claimed electroless copper plating liquid that contains no endocrine disruptors.

As described above, neither Cheung et al. nor Kikuchi et al. teach or suggest the claimed method using an electroless copper plating liquid that contains no endocrine disruptors. Accordingly, it is submitted that the present invention patentably distinguishes over Cheung et al. and Kikuchi et al.

In view of the foregoing, favorable reconsideration and allowance are solicited.

Respectfully submitted,

Hiroaki INOUE et al.

By: 
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
July 13, 2005

この発明は、上述の目的を達成するためになされたもので、本発明の無電解銅めっき液は、埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。

①



また、この無電解めっき液は、さらにポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物（例えば R T 6 1 0 ; 東邦化学工業株式会社製）を含み、これらの含有濃度が $1 \sim 100 \text{ mg/L}$ であることが好ましい。

また、前記錯化剤が E D T A \cdot 4 H（エチレンジアミン 4 酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリが T M A H（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることが好ましい。

これらにより、錯化剤としてはアルカリ金属を含まない E D T A \cdot 4 H、p H 調整においてもアルカリ金属を含まない有機アルカリである T M A H を使用するため、銅めっき膜中にアルカリ金属が取り込まれて半導体特性を劣化させることが防止される。

さらに、還元剤としてグリオキシル酸を用いることにより、健康的な作業環境が維持される。

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物を含有させることで、めっき速度を従来法よりも低下させることが可能となり、めっき膜厚さの制御を容易に行うことができる。すなわち、めっき速度を下げることでめっき中の時間的マージンを取ることができ、めっきプロセス及び装置の設計に自由度が得られる。特に、この効果は薄膜を形成する場合に顕著であり、さらにこの場合のめっき速度は通常 100 nm/min 以

下が採用されるが、 50 nm/min 以下にすることができ、良好な膜厚制御性を得ることができ、半導体基板上の銅配線形成に好適である。

さらに、本発明の無電解めっき液に添加される化合物は、いずれも環境ホルモンに該当しないものであり、生態系を乱す懸念はまったくない。

②



また、前記二価の銅イオン濃度が $0.01 \sim 10.0\text{ g/L}$ 、EDTA・4H濃度が $0.5 \sim 100\text{ g/L}$ 、グリオキシル酸濃度が $1 \sim 50\text{ g/L}$ であり、TMAHによって $\text{pH} = 10 \sim 14$ に調整されることが好ましい。

③



本発明の銅配線形成方法は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することを特徴とする。

これにより、予めバリア層上に形成された銅シードを補強する補助シード層の形成を、簡単な装置や工程によってめっき速度を低く制御しつつ行うことができるので、プロセス管理が容易となる。しかも、後の電解めっきと同じウェットな工程で行うので、洗浄・乾燥等の省略、移送の簡略化等のメリットも得られる。さらに、健康面、地球環境面でも何らの心配がいない良好な作業環境を構築できる。

④



更なる本発明の特徴は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、めっき速度が 50 nm/min 以下の無電解銅めっきを行うことにある。この際、無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。

図1は本発明の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

図2は従来の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

図3は本発明の無電解めっき液と従来の無電解めっき液の場合のめっき速度を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の実施例を、図面を参照しつつ説明する。

本発明は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面に銅めっきを行うことを特徴とする。

本発明の実施例である無電解銅めっき液と、比較例のめっき液を用意し、シリコンウェハ上にスパッタによってバリア層（ TaN 、 20 nm ）及びシード層（銅、 20 nm ）を形成した基板にめっきを行った。

表1に示すように、本発明の無電解銅めっき液は二価の銅イオンを供給する $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 5 g/L 、錯化剤として $\text{EDTA} \cdot 4\text{H}$ を 14 g/L 、還元剤であるアルデヒド酸としてグリオキシル酸を 18 g/L 、 pH 調整用の有機アルカリとして TMAH を pH が 12.5 になるように含んでいる。さらに、本発明の無電解めっき液は、めっき速度を下げるためにポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物（例えば、 RT610 ：東邦化学工業株式会社製）を含んでいる。一方、従来の無電解めっき液は、錯化剤として $\text{EDTA} \cdot 4\text{Na}$ を 14 g/L 、還元剤として HCHO を 5 ml/L 含み、 pH 調整用のアルカリとして NaOH を pH が 12.5 に

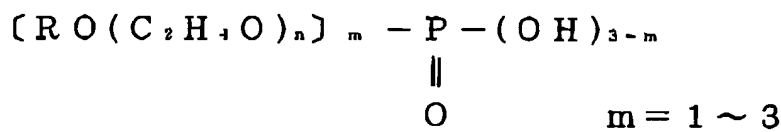
請求の範囲

⑦
→

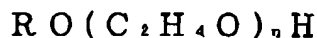
1. 埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする無電解銅めっき液。

2. 前記に加えて、下記構造を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを含み、これらの含有濃度が1～100mg/Lであることを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸)



(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)



3. 前記錯化剤がEDTA・4H(エチレンジアミン4酢酸)であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)であることを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

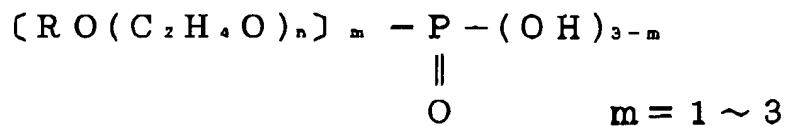
4. 前記銅イオン濃度が0.01～10.0g/L、EDTA・4H濃度が0.5～100g/L、グリオキシル酸濃度が1～50g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

5. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、
錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき
液を用いて、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強
する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層
を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の
配線溝内に銅を充填することを特徴とする銅配線形成方法。

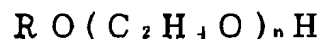
6. 前記無電解銅めっき液を用いて、めっき速度が 50 nm/min 以
下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする請求項5に記載の銅配線形
成方法。

7. 前記無電解銅めっき液は、下記構造を有するポリオキシエチレンア
ルキルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテル
を更に含み、これらの含有濃度が $1 \sim 100 \text{ mg/L}$ であることを特徴
とする請求項5に記載の銅配線形成方法。

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸)



(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)



8. 前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることを特徴とする請求項5に記載の銅配線形成方法。

9. 前記銅イオン濃度が0.01～10.0 g/L、EDTA・4H濃度が0.5～100 g/L、グリオキシル酸濃度が1～50 g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項5に記載の銅配線形成方法。

10. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、めっき速度が50 nm/min以下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする銅配線形成方法。

11. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面に銅めっきを行うことを特徴とする銅配線形成方法。

12. めっき速度が50 nm/min以下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする請求項11に記載の銅配線形成方法。

⑨



WO 01/46494 A1

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

electroless plating solution. This electroless copper plating solution is characterized by containing divalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde-acid, and an organic alkali. It is suitable for filling the grooves in a semiconductor substrate surface with copper through a step in which a subsidiary seed layer for reinforcing a copper seed layer formed in the wiring grooves is formed and a step in which electroplating is conducted using as a feeder layer the seed layers including the subsidiary seed layer.

(57) 要約:

10
→ 本発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。この無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。この無電解銅めっき液は、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することに用いて好適である。

VERIFICATION

Commissioner for Patents
P.O.Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

I, Tomohiro Mori, declare and say:

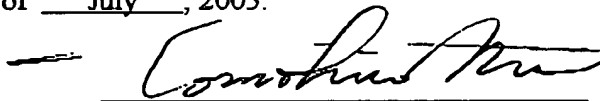
that I am thoroughly conversant in both the Japanese and English languages;

that I am presently engaged as a translator in these languages;

that the attached document represents a true and accurate English translation of portions of the International Patent Application No. PCT/JP00/09099.

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 12th day of July, 2005.



TRANSLATOR

①

To achieve the above object, there is provided in accordance with the present invention an electroless copper plating liquid for forming a thin film copper interconnection for a semiconductor device having a filled interconnection structure, characterized by containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali.

②

Preferably, the bivalent copper ions have a concentration ranging from 0.01 to 10.0 g/L, the EDTA·4H has a concentration ranging from 0.5 to 100 g/L, the glyoxylic acid has a concentration ranging from 1 through 50 g/L, and the electroless copper plating liquid has a pH adjusted to a range from 10 to 14 by the TMAH.

(3)

A method of forming a copper interconnection on a semiconductor device according to the present invention is characterized by the steps of forming an auxiliary seed layer for reinforcing a copper seed layer in an interconnection groove defined in a surface of the semiconductor device using an electroless copper plating liquid containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali, and performing an electrolytic plating process using the seed layer including the auxiliary seed layer as a current feeding layer, for thereby filling copper in the interconnection groove defined in the surface of the semiconductor device.

(4)

According to the present invention, there is also provided a method of forming a copper interconnection on a semiconductor device, characterized by plating copper on a surface of a semiconductor substrate in an electroless copper plating process at a plating rate of 50 nm/min. or less, using an electroless copper plating liquid containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali.

(5)

The present invention resides in a method of forming a copper interconnection on a semiconductor device by plating a surface of a semiconductor substrate with copper using an electroless copper plating liquid which contains bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali.

(6)

As shown in Table 1 below, the electroless copper plating liquid according to the embodiment of the present invention contains 5 g/L of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ which supplies bivalent copper ions, 14 g/L of $\text{EDTA} \cdot 4\text{H}$ as a complexing agent, 18 g/L of glyoxylic acid as an aldehyde acid which serves as a reducing agent, and TMAH as an organic alkali for adjusting the pH to 12.5.

1. An electroless copper plating liquid for forming a thin film copper interconnection for a semiconductor device having a filled interconnection structure, characterized by containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali.

(7)

5. A method of forming a copper interconnection on a semiconductor device, characterized by the steps of forming an auxiliary seed layer for reinforcing a copper seed layer in an interconnection groove defined in a surface of the semiconductor device using an electroless copper plating liquid containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali, and performing an electrolytic plating process using the seed layer including said auxiliary seed layer as a current feeding layer, for thereby filling copper in the interconnection groove defined in the surface of the semiconductor device.

(8)

11. A method of forming a copper interconnection on a semiconductor device, characterized by plating copper on a surface of a semiconductor substrate using an electroless copper plating liquid containing bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali.

⑨

(10)

ABSTRACT

The present invention provides an electroless plating liquid which allows a plating rate to be controlled, is not largely influential on semiconductor characteristics, and poses no problem on the health of workers, and a method of forming an interconnection according to a electroless plating process which uses such an electroless plating liquid. The electroless copper plating liquid contains bivalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali. The electroless copper plating liquid is preferably be used in a method having the steps of forming an auxiliary seed layer for reinforcing a copper seed layer in an interconnection groove defined in a surface of a semiconductor device, and performing an electrolytic plating process using the seed layer including the auxiliary seed layer as a current feeding layer, for thereby filling copper in the interconnection groove defined in the surface of the semiconductor device.